

【 論 文 】

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Al / SiO<sub>2</sub> / p-Si MIS 型 太陽電池의 製作과 特性

Fabrication and Characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Al / SiO<sub>2</sub> / p-Si MIS Solar Cells

盧 景 錫\*      孫 鍊 圭\*\*

(Noh, Kyung Suk) (Sohn, Yeon Kyu)

ABSTRACT

The fabrication procedure and characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Al / SiO<sub>2</sub> / p-Si MIS solar cells forming a fine grating pattern of aluminum evaporated on to p-type silicon crystal are described.

The proper temperature for oxide growing of these cells was found to be about 450°C for 20 minutes with oxygen flow.

The conversion efficiency increased about 3% after 750 Å thickness of tantalum silica film spin on anti-reflective coating.

The best results showed that V<sub>oc</sub> = 0.545 V, J<sub>sc</sub> = 34mA and F.F = 0.65, which represent that the conversion efficiency is 12%.

NOMENCLATURE

- η : Conversion efficiency
- V<sub>oc</sub> : Open-circuit voltage
- J<sub>sc</sub> : Short-circuit current
- Q<sub>ss</sub> : Surface fixed charge density
- H<sub>i</sub> : Light intensity
- A : Solar cell effective area
- F.F : Fill factor
- R : Reflective index
- i : Incident angle
- r : Refractive angle
- n<sub>2</sub> : Refractive index of AR coating metal
- q : Electron charge
- n : Diode quality factor
- k : Boltzmann constant
- T : Absolute temperature
- R<sub>sh</sub> : Shunt resistance
- N<sub>a</sub> : Acceptor concentration
- ε<sub>s</sub> : Permittivity
- V<sub>R</sub> : Reverse bias voltage
- ψ : Built-in potential

V<sub>b</sub> : Barrier height

I. 緒 論

오늘날 대체 에너지 개발의 필요성이 증가됨에 따라 여러가지 형태의 태양에너지 이용기술 개발을 시도하고 있다. 특히 태양에너지를 전기에너지로 이용하려는 시도로서의 태양전지는 그 목적과 재료에 따라서 많은 방법이 연구되어지고 있다.

MIS(Metal Insulator Semiconductor) 형이나, 1,2,4) SIS(Semiconductor Insulator Semiconductor) 형들은 3,5) Schottky junction 에서와 마찬가지로 p-n junction 태양전지에 비하여 고온의 확산 과정이 필요 없을 뿐 아니라, 넓은 파장영역에서 반응하는 장점을 가지고 있다. 6,7) 그리고 MIS형은 금속과 반도체 사이에 얇은 절연층(10~30 Å)을 삽입하여 단락전류의 감소없이 개방전압이 증가한다는 사실이 밝혀진 후 MIS형 태양전지를 제작하여 효율개선에 성공한 Thomas 8), Green 10,11), Godfrey 12), Shewchun 15,16), Anderson 14), 등 많은 사

\* 正會員 : 安東大學 物理學科  
\*\* 安東大學 物理學科

람들에 의하여 실험과 이론의 연구로 새로운 관심의 대상이 되고 있다.

본 실험에서는 Green, Godfery 등이 주장하는 소수 전하운송자, 반전층 형성 이론을 실험적으로 확인하고, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 막으로 무반사막(無反射膜)을 형성하여 효율 증대 방안과 태양전지의 수명연장 방안을 검토하였다.

제작된 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Si형 태양전지는 AM 1 상태하에서 V<sub>oc</sub> (개방전압) 0.545 V, J<sub>sc</sub> (단락전류) 34 mA, F.F (fill factor) 0.65, 로서 에너지 변환효율 η=12%의 태양전지를 제작하였다. 이에 그 제작방법과 그 특성을 보고한다.

II. 實 驗

1. 시료 준비

기판 재료는 비저항이 15 Ωcm 이며 결정방위가 (111)이고 두께가 400 μm의 일본 T-oyo사의 P형 단결정 실리콘을 적당한 크기로 자른 다음, 표준 세척 공정으로 세척한 후에 Fig. 1과 같은 공정 순서로 수행하였다.<sup>1,2)</sup>

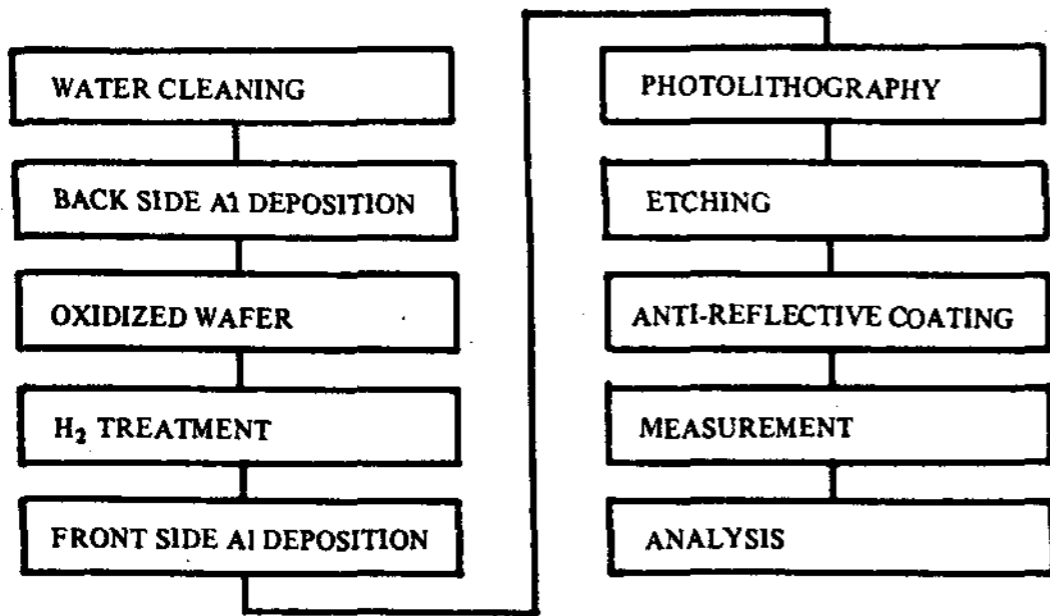


Fig. 1. Flow chart of the process of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS solar cell fabrication.

결정방위를 (111)를 사용한 이유는 실리콘 표면에 얇은 산화막을 열적으로 성장시킬때 실리콘 표면에 고정된 전하밀도 (Q<sub>ss</sub>)가 결정방위 (100)에 비해 3배나 많고, 결정방위가 (100), (110)인 것에 비해서 격자간격이 좁아 실험의

수행과정 중 침투할지도 모르는 불순물의 양을 최소로 줄이기 위해서이다.<sup>16)</sup>

2. 제작 공정

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS형 태양전지의 제작공정은 Fig. 2와 같은 단면도 모양으로 제작하였다.

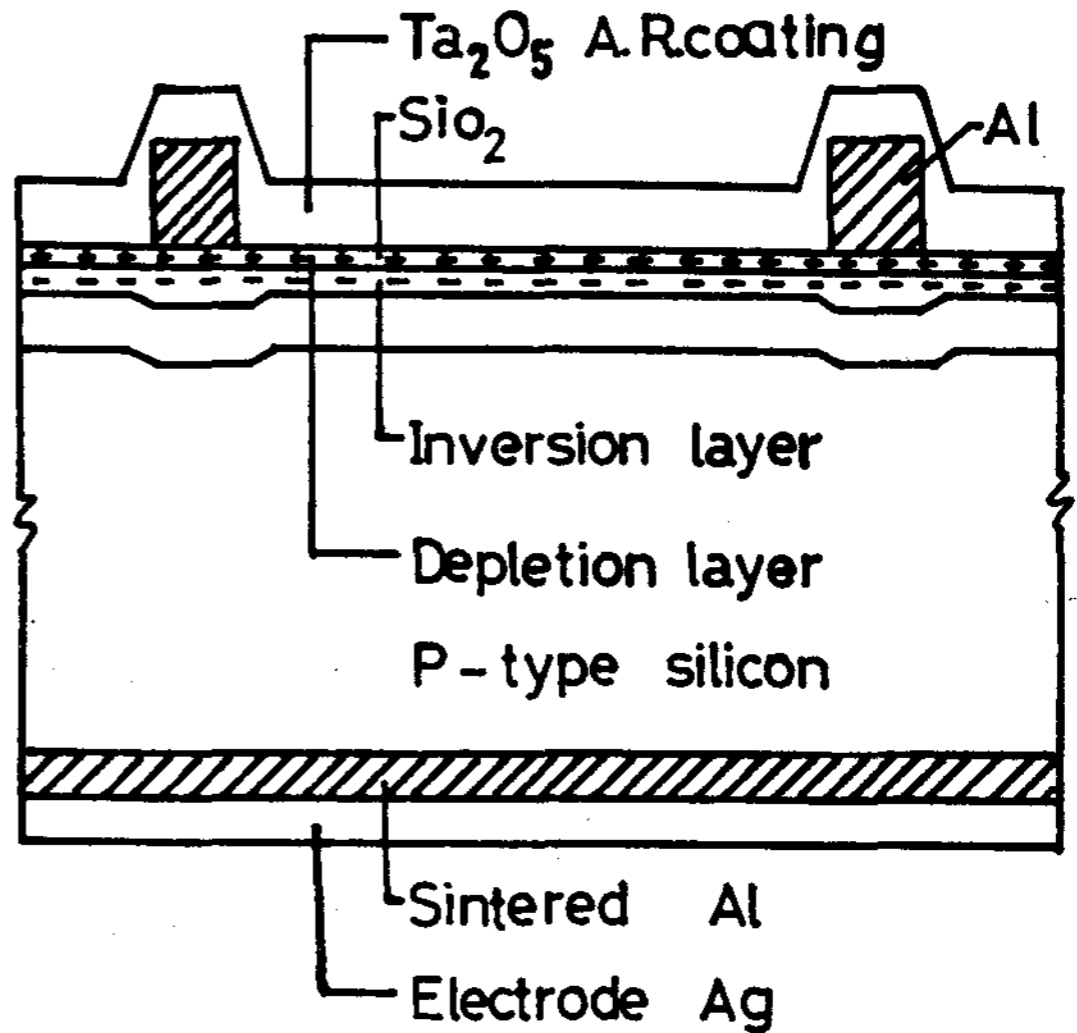


Fig. 2. Schematic diagram of the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS solar cell.

먼저 뒷면 전극으로 Al을 진공증착장치로 1 μm정도 증착시켰다. Si 기판과 뒷면전극인 Al 사이의 접촉성 저항과 동시에 Si 기판 표면에 얇은 산화막을 형성시키기 위하여 Si 기판을 전기로 속에 삽입하여 산소를 400cc/min 속도로 공급하면서 로의 온도를 450 °C까지 올린 다음, 일정하게 유지하여 5분에서 20분까지 산소 공급 시간을 변화시켜 산화막을 형성시킨후 로의 온도를 천천히 낮추어 온도가 200 °C 일때 산소 공급을 멈추고, 즉시 수소를 공급하면서 온도를 다시 450 °C까지 상승시켰으며 2분간 수소를 공급하면서 열처리(Alloy)하였다. 다시 열처리하는 이유는 형성된 산화막에 접한 실리콘 기판 표면이 산화막을 형성시킬때 발생하는 결정파괴와 격자결함(defect) 격자변위(dislocation) 등에 의한 dangling

bond을 수소로 이어주기 위함이었다.

산화막이 형성된 기판에 1 cm<sup>2</sup>의 정사각형 마스크(mask)를 사용한 후 1 μm의 두께로 Al를 진공증착한 후 격자전극을 형성하였다.

이때 격자의 폭이 30 μm 격자의 간격이 120 μm인 grid A와, 격자의 폭이 50 μm인 격자와 간격이 300 μm인 grid B를 미세(微細)한 격자전극으로 만들기 위해서 사진식각법(lithography method)을 사용하였으며<sup>2)</sup> 이때 사용된 광반응재료(photo-resistor)는 O-MR-83 negative이다. Al의 부식은 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : NH<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>COOH : H<sub>2</sub>O = 75 : 15 : 5 : 5인 용액을 만들어 사용하였는데 약 1 μm의 Al에 대해 부식 시간은 실온에서 약 30분이었다.<sup>2)</sup>

격자전극이 형성된 소자를 1차적인 검사한 후 양호한것을 Si 경계면에서의 표면 반사를 줄여 주기 위하여 무반사막을 형성시켰으며, 무반사막은 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 용액을 회전장치(Spin-On)위에 놓인 Si-wafer에 균등하게 도포(塗鋪)하여 만들었다. 이때 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 Tantalium Oxide Silica-film Spin-On Source (미국 Emulsion Co.)를 Ethanol에 희석(1:1)하여 스피너(Spinner)의 속도를 2500 rpm로 약 90초간 회전해서 공기중에 건조시켜 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 두께가 750 Å 정도되게 제작하였다.

### 3. 측정 장치 및 방법

태양전지의 I-V특성은 curve tracer, D.C micro-volt-meter 및 Digital electro-meter를 사용하였으며 시료는 암상태에 두고 전압(V)를 변화시켰으며 전류(I)를 측정하였다. 분광특성 조사는 Perkin-Elmer사의 Junior III 분광광도계를 사용하여 350~900 nm의 파장영역에서 전류를 측정하였다.

태양전지의 출력특성과 효율은 텅스텐 할로겐 전구를 광원으로 사용한 태양광모의장치(Solar Simulator)와 X-Y 기록계를 사용하여 입사광에 의하여 나타나는 출력 I-V 특성을

그러서, V<sub>oc</sub>와 J<sub>sc</sub> 및 P<sub>max</sub>을 결정하고 총실도(F.F)와 효율(η)을 계산하였다.

이때 simulator의 입사광의 세기는 2차 표준 태양전지와 D.C. micro-ammeter를 사용하여 100mw/cm<sup>2</sup>로 조절하였다.

### III. 結果 및 考察

제작된 태양전지에 100mw/cm<sup>2</sup>의 광원을 조사하였을 때 X-Y 기록계에 기록한 출력특성은 Fig. 3과 같다.

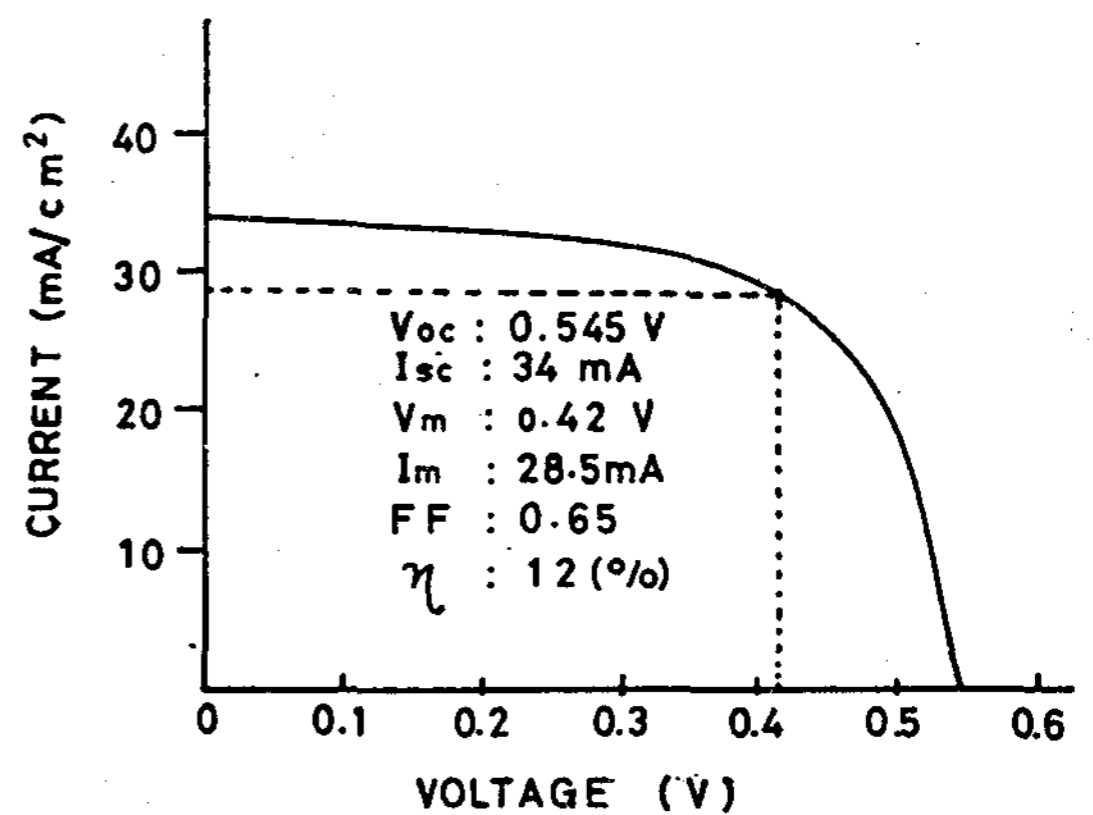


Fig. 3. Output I - V curves for typical Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p - Si MIS cell under 100 mW/cm<sup>2</sup>. Total cell area is 1 cm<sup>2</sup>.

Fig. 3에서 태양전지의 총실도(F.F)와 에너지 변환효율(η)은 다음 식을 사용하여 얻을 수 있다.

$$F.F. = \frac{I_m \cdot V_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \dots \dots \dots (1)$$

$$\eta = \frac{I_m \cdot V_m}{H_i \cdot A} = \frac{F \cdot F \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{H_i \cdot A} \dots \dots \dots (2)$$

여기서 I<sub>m</sub>는 최대 출력전류, V<sub>m</sub>는 최대 출력전압, I<sub>sc</sub>는 단락전류, V<sub>oc</sub>는 개방전압, H<sub>i</sub>는 光의 세기, A는 태양전지의 면적으로 위

의 식으로 부터 계산한 값은  $V_{oc} = 0.545$  V,  $I_{sc} = 34$  mA, F. F. = 0.65,  $A = 1$  cm<sup>2</sup> 로서 효율  $\eta = 12\%$  이었다.

이결과는 이론적으로 계산된 수치보다는 훨씬 미치지 못하였는데 그 이유는 산화막 형성시 산화막의 불균일로인한 개방전압의 감소와 재조공 정상에서 Si 표면의 오염에 의한 것으로 사료된다.

본 실험에서는 태양전지의 광반사를 줄이기 위하여 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 막의 두께 750 Å 정도를 무반사막으로 하였다. 이는 태양광의 6000 Å 의 파장에서 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 막의 표면과 실리콘 표면에서 반사파의 파괴적 간섭조건을 고려한 값으로 입사파에 대한 반사파의 비는,

$$R = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

이고, 여기서  $i$ 는 입사각,  $r$ 는 굴절각을 나타낸다. 태양광이 공기중에서 Si표면에 수직으로 입사한다고 가정하면,

$$R = \left( \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2 \dots \dots \dots (4)$$

이 된다. 여기서  $n_2$ 는 무반사막의 굴절율이다.

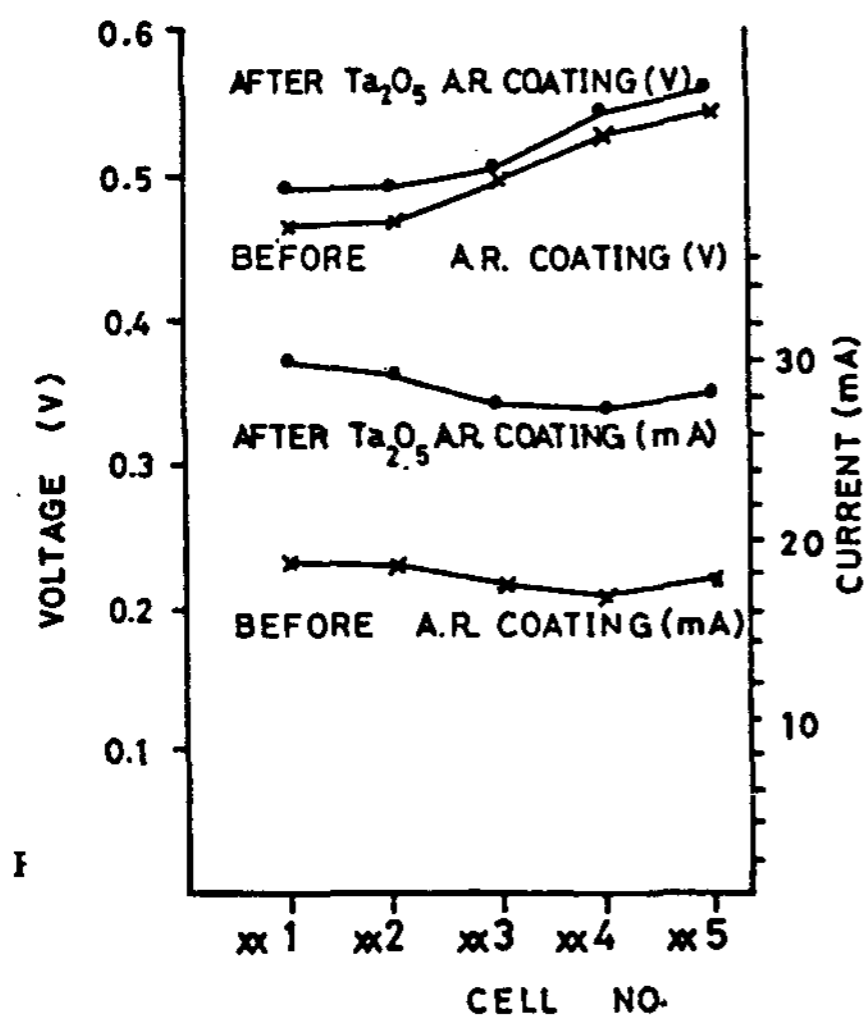


Fig. 4. Effects of anti-reflective coating of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS solar cells.

Fig. 4는 태양광 모의장치 (solar simulator) 하에서의 X-Y recorder에 출력특성을 시료에 따라 전압과 전류를 無反射膜 처리를 하였을 때와 하지 않았을 때를 구분하여 기록한 것으로 無反射膜을 한 후의 개선도를 보면 단락전류 50%, 개방전압 4%의 효율개선으로 효율은 약 3%의 증가를 가지고 왔다.

이는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 산화막과 무반사막내에서 양전하밀도(positive charge density)를 증가시키고, 굴절율을 높이기 때문이다.

Al/MIS 구조의 태양전지는 실온에서 오랜 조명으로 Al이 산화막내로 침투해 들어감으로 인하여 산화막과 알루미늄의 경계면에서 산화알루미늄 층이 생겨 효율을 감소시키고 있다.

또한 산화막 성장시 Si표면의 결정구조의 파괴가 일어나서 산소가 파괴된 결정구조 내부로 침투해 들어감으로 인하여 효율의 감소를 일으킨다. 이의 방지효과로써 Al을 증착하기에 앞서 성장된 산화막내의 수증기를 철저히 제거하여야 하며, 산화막 성장시 파괴된 Si 표면의 dangling bond 요인을 없애야 한다.

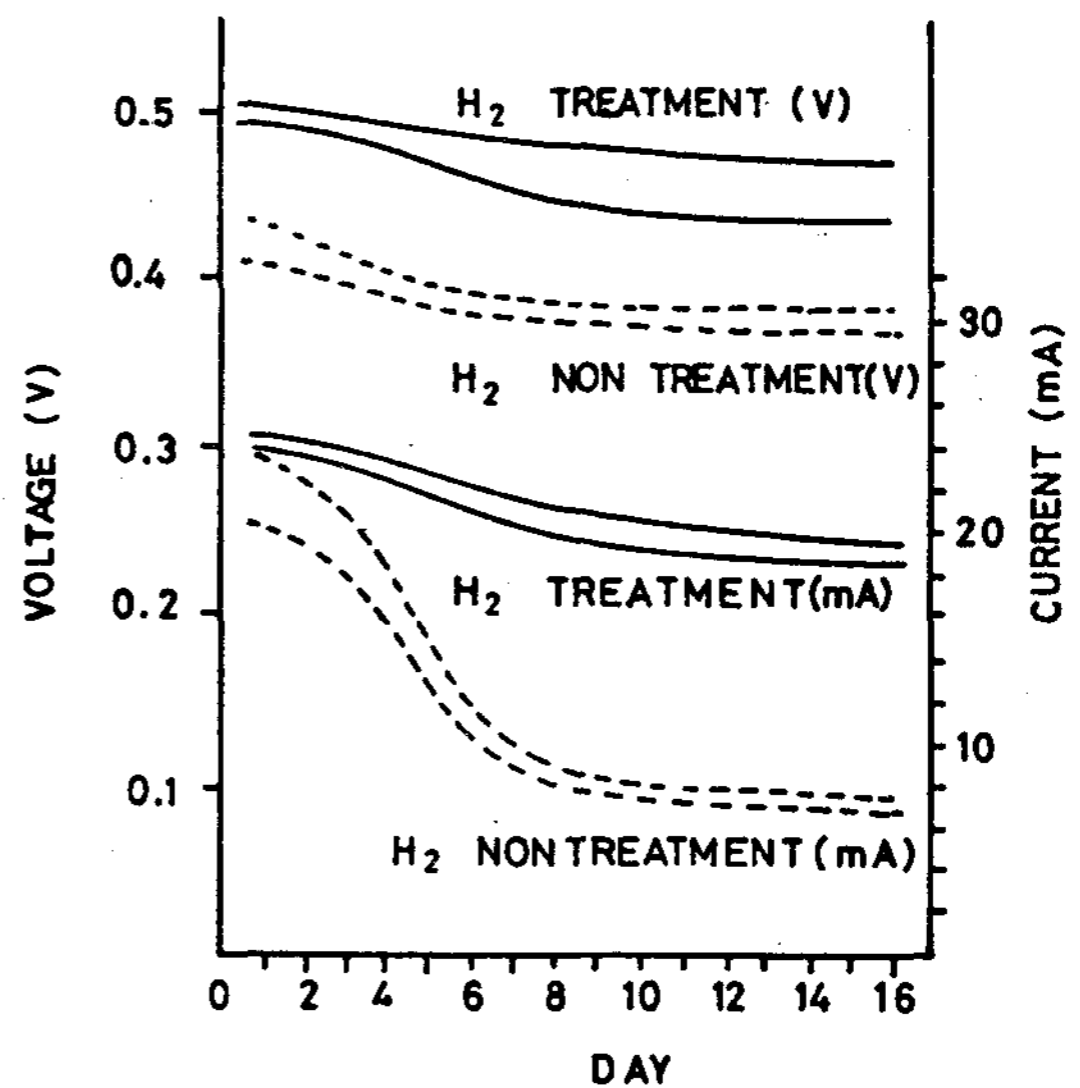


Fig. 5. Degradation of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS cells.

Fig. 5는 수소처리를 하였을 때와, 하지 않을 때에 대해서 개방전압과 단락전류밀도의

변화를 비교한 것으로 태양전지가 제작된지 6 일 후에는 수소를 처리하지 않았을때는 개방전압이 약 10%, 단락전류가 약 50% 정도 감소하였으나, 수소를 처리하면 개방전압이 약 9% 단락전류밀도가 7% 정도 감소하였다.

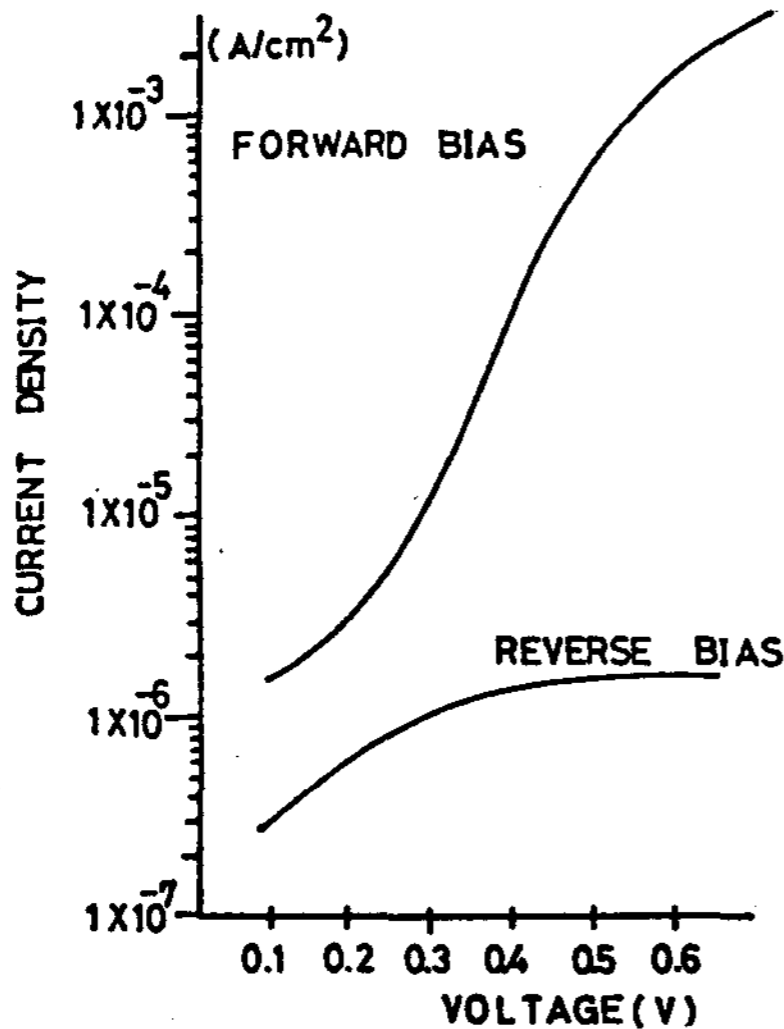


Fig. 6. Dark bias I-V characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS solar cell at 300 K.

Fig. 6은 암상태에서 순방향과 역방향의 log I-V의 특성으로 순방향전압을 가하면 접합부를 넘는 캐리어주입 (injection)에 의한 전류공간 전하영역에서의 전자와 정공의 재결합에 의한 전류, 에너지 대역 폭내의 터널링(tunneling)에 의한 전류로 크게 나눌 수 있다.

낮은 바이어스(bias)전압영역에서 log I-V 관계가 직선적으로 나타나며 누설전류를 배제하면 다음 식으로 주어진다.

$$I = I_0 \exp\left[\frac{qV}{nkT}\right] \dots\dots\dots (5)$$

여기서 I<sub>0</sub>는 역 포화전류이고, q는 전자의 전하량이며, k는 볼츠만상수 T는 절대온도이며, n은 다이오드상수(diode quality factor)이다. 여기서 얻은 I<sub>0</sub>와 n의 값은 각각 2×10<sup>-8</sup> A와 1.02였다.

역방향 바이어스(bias)에서 누설저항 R<sub>sh</sub>

값은 416 KΩ이었다.

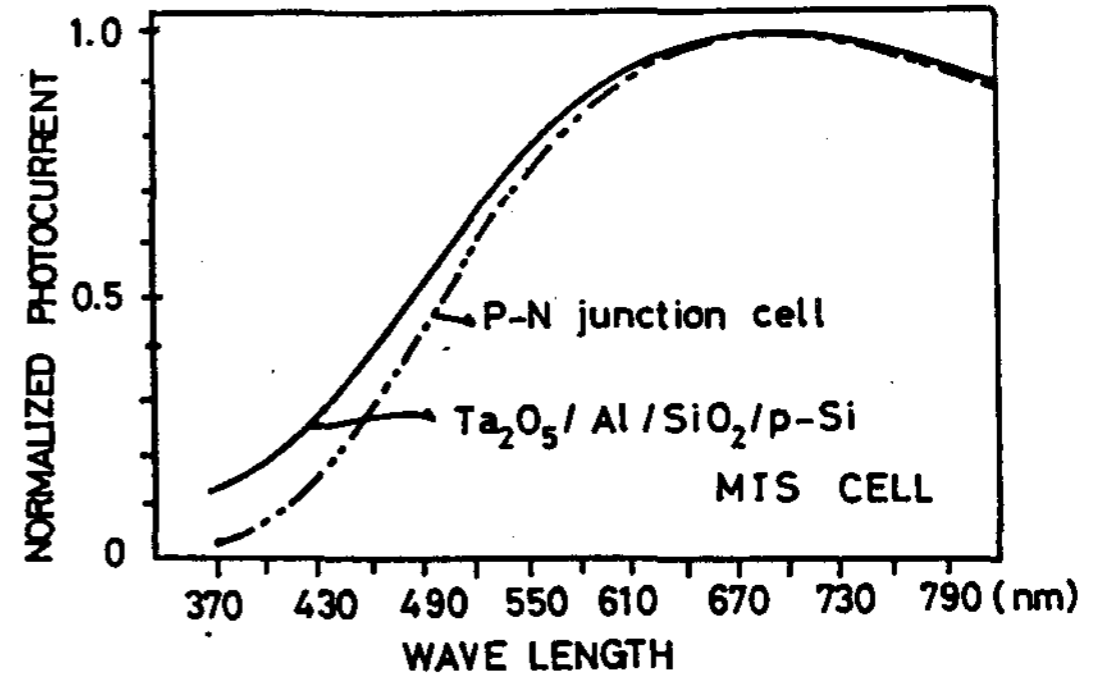


Fig. 7. Photo-spectral response of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS cell.

Fig. 7는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si 태양전지와 p-n junction cell의 분광반응(spectral response)이며 photo-spectral 반응은 4000~9000 Å의 넓은 파장영역에 퍼져 있으며, 가장 민감한 파장은 6500 Å 근방에서 일어나고 있다. 그리고 p-n접합 태양전지와 비교할때 단파장에서 분광반응이 증가함을 알 수 있다.

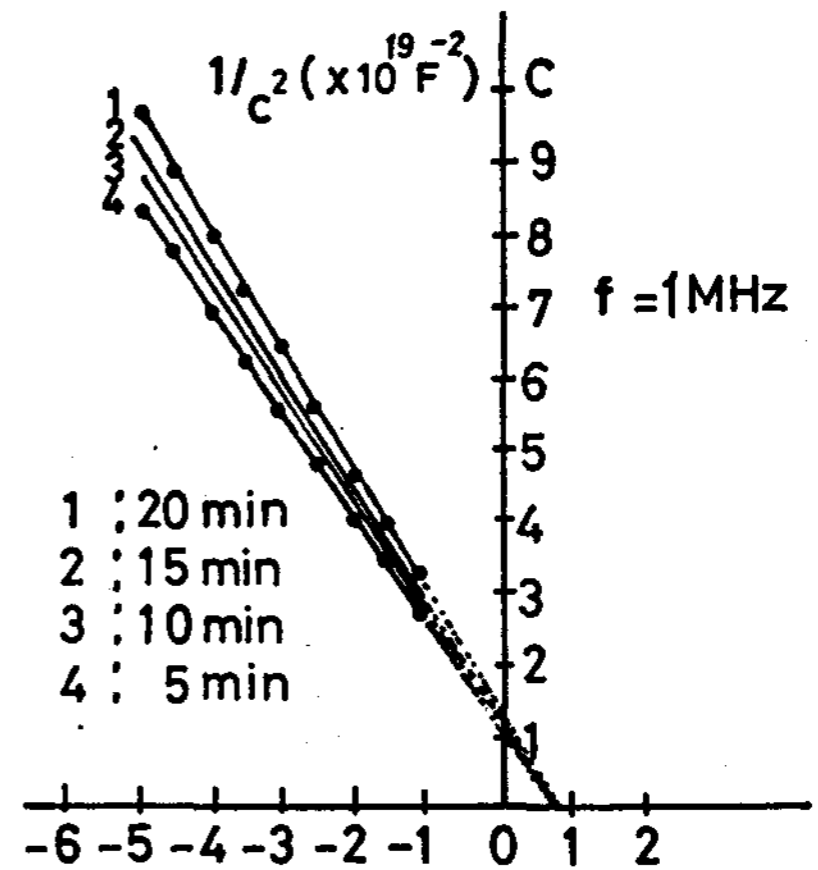


Fig. 8. C - V plots of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si MIS cells at various O<sub>2</sub> flow time.

Fig. 8에서는 junction capacitance을 상온에서 측정하여 그 인가전압에 따른 1/C<sup>2</sup>의 변화를 표시하였다.

Schottky junction capacitance와 인가전압 관계는,

$$1/C^2 = \frac{2}{qk\epsilon_s Na A^2} (V_R + \psi_0) \dots\dots\dots (6)$$

로 표시된다.

여기서  $V_R$ 는 역 방향바이어스 전압이며  $N_a$ 는 반도체의 불순물농도이며  $\epsilon_s$ 는 유전율이다.

$1/C^2$  대  $V_R$  특성을 나타내면 직선관계가 나타나며, 직선 연장선으로 부터 확산전위 0.8 V를 얻을 수 있다. 윗 식으로 부터,

$$N_a = \frac{2}{qk\epsilon_0 A^2} \frac{d(v_R + \psi_0)}{d(1/c^2)} = \frac{2}{qk\epsilon_0 A^2} \left( \frac{\Delta V_b}{\Delta (1/c^2)} \right) \dots\dots\dots (7)$$

로 주어지며 그림의 기울기로 부터 계산한 acceptor 밀도  $N_a$ 는 약  $7.54 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 이며 이는 Si의 비저항  $15 \Omega \text{ cm}$ 로 부터 얻어지는 값과 매우 근사한 값이다.

IV. 結 論

1) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/p-Si의 MIS형 태양전지를 제작 실험한 결과 변환효율이 12%였으며 개방전압 0.545 V, 단락전류 34 mA, F.F = 0.65이었다.

2) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 A.R Coating한것은 하지 얇은 것에 비해 개방전압과 단락전류의 증가로 효율이 3% 정도 증가하였다.

3) H<sub>2</sub>로 열처리(alloy)한 결과 얇은 산화막이 안정됨으로 태양전지의 수명을 연장시킬수 있었다.

REFERENCES

1. Noh, Kyung-Suk et al, Efficiency Improvement of SiO/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si solar cells., J. of Gyeong Sang Nat. Univ., 22 (2), pp. 21-26, 1983.
2. Noh. Kyung-Suk et al, Fabrication and Characteristics of MIS solar cell., J. of Geyong Sang Nat. Univ., 22 (1)., pp. 23-28, 1983.
3. Moon-Seok Choe et al, ITO/n-Si SIS Solar cell Fabricated by the C.V.D. Method using Ultrasonic Strirrer., New Physics. Vol. 23 (1)., pp. 56-62, 1983.
4. B.W. Rah et al, Ti/p-Si MIS solar cells., J. of Natural Sciences., Vol. 1, pp. 5-11, 1982.

5. Y.K. Sohn., SIS-Type Solar Cell Fabricated by Vacuum Evaporation and Spray Pyrolysis Method and Investigation of It's Characteristics., Theses Coll. of Andong Nat. Univ., Vol. 4, pp. 515-527, 1982.
6. Jong-Duk Lee, et al., Fabrication of Diffused N<sup>+</sup>/P Solar Cell., J. of KIET REPORT., pp. 1-103., 1979.
7. Jong-Duk Lee, et al., High Efficiency Solar Cell., J. of KIET REPORT., pp. 1-103, 1980.
8. R.E. Thomas, et al., High Efficiency MIS/Inversion Layer Silicon Solar Cells., IEEE CH 1508-1/80/00000-1350800.75 c., pp. 1350-1353, 1980.
9. J. Shewchun, et al., MIS and SIS Solar Cells., IEEE Trans. on Electron Devices, Vol. Ed-27, No. 4, pp. 705-716, 1980.
10. M.A. Green, et al., High Efficiency (18%, Active Area, AM1) Silicon min MIS Solar Cells., IEEE Trans. on Electron Devices, CH1508-1 80/0000-0684S00.75., pp. 684-687, 1980.
11. M.A. Green, et al., MIS Solar Cell—General Theory and new Experimental Results for Silicon., Appl. Physics Lett., Vol. 29, No. 9, (1), pp. 610-612, 1976.
12. R.B. Godfrey, et al., High-Temperature Life Testing of Al/SiO<sub>x</sub>/p-Si contacts for MIS Solar Cells., Appl. Physics Letters, Vol. 34 No. 12, (15) June, pp. 860-861, 1979.
13. E.J. Charlson, et al., An Al p-silicon MOS photovoltaic Cell., Journal of appl. Physics, Vol. 46, No. 9, September, pp. 3982-3987, 1975.
14. W.A. Anderson, et al., An 8% Efficient Layered Schottky-Barrier Solar Cells., J. of Appl. Physics, Vol. 45, No. 9, September, pp. 3193-3195, 1974.
15. J. Shewchun, et al., The Operation of the SIS Solar cell: Theory, J. Appl. Physics, Vol. 49, No. 2, February, pp. 855-864, 1978.
16. J. Shewchun, R. Singh, and M.A. Green, Theory of Metal-Insulator-Semiconductor Solar Cells., J. of Appl. Vol. 48, No. 2, February, 1977.